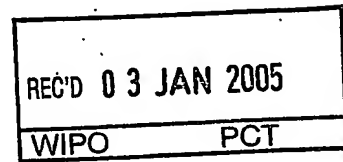
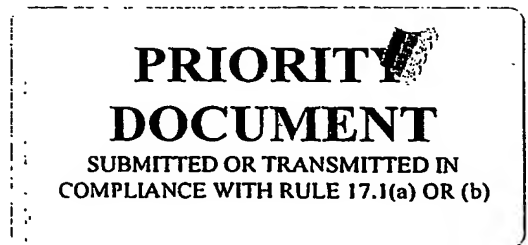


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 57 339.9
Anmeldetag: 09. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
40474 Düsseldorf/DE.
Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von
anorganischen Materialien
IPC: B 01 J 14/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von anorganischen Materialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung
5 zur Herstellung von anorganischen Materialien.

Es ist bekannt, das Verfahren der Gefriertrocknung oder
Lyophilisation zum Herstellen von trockenen Produkten zu
verwenden. So beschreibt US 2003/0127776 A1 (Symyx) die
Entfernung des Lösungsmittels aus einer Latex-Dispersion
mittels Gefriertrocknung.

Gemäß US 6,395,552 B1 (Symyx) werden Lösungen
zusammengeschüttet und anschließend gefriergetrocknet,
wobei ein Feststoff entsteht.

US 5,964,043 (Glaxo), sowie die darin zitierten Patente
15 (US 2,445,120, US 3,952,541, US 3,203,108, US 3,195,547,
EP 0 048 194 und DE 967 120) beschreiben die Verteilung
des zu trocknenden Gefriergrundes mittels Zentrifalkräfte an
den Gefäßwänden.

Die bekannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß eine
gezielte Gestaltung des Feststoffes nicht vorgesehen ist.

Es besteht somit die Aufgabe, ein Verfahren und eine
Vorrichtung zur Herstellung von Materialien zu entwickeln,
welche diese Nachteile nicht aufweisen.

25

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
von anorganischen Materialien, welches dadurch
gekennzeichnet ist, daß man mindestens eine mindestens
einen Stoff enthaltende Salzlösung vorlegt, gegebenenfalls
30 mit mindestens einem Feststoff zusammenführt und

miteinander vermischt, mindestens eine weitere mindestens einen Stoff enthaltende Salzlösung hinzufügt, wodurch ein anorganischer Stoff auf Grund seines niedrigeren Löslichkeitsproduktes ausfällt, und mindestens ein

5 weiterer Stoff in der Lösung verbleibt, gegebenenfalls mindestens eine weitere mindestens einen Stoff enthaltende Salzlösung oder ein weiteres Lösungsmittel hinzugibt, die erhaltende Suspension durch Abkühlen einfriert und

10 verfestigt, wobei in der Suspension die gleichmäßige Verteilung von Feststoff und Salzlösung beibehalten und eine Sedimentation des Feststoffes verhindert wird, das Lösungsmittel durch Anlegen eines Vakuums sublimiert, wobei die Suspension getrocknet wird, gegebenenfalls den erhaltenen Feststoff thermisch behandelt, und den

15 erhaltenen Feststoff, beziehungsweise das erhaltene Material in Bezug auf seine Morphologie, Größe, Zusammensetzung, Eigenschaften oder einer Kombination dieser Dinge charakterisiert, und gegebenenfalls diese Verfahrensschritte wiederholt, um eine Vielzahl von

20 Materialien in Form einer Bibliothek herzustellen und zu charakterisieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zumindest teilweise parallel durchgeführt werden.

25 Die erhaltenen Feststoffe (Materialien) können auf ihre katalytische Aktivität geprüft werden. Vorzugsweise kann die Prüfung der Feststoffe auf ihre katalytische Aktivität gleichzeitig in einer Bibliothek stattfinden.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur parallelen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens zwei geeignete Gefäße, wie z.B. Doppelmantelgefäße, Rotationskolben etc. parallel so angeordnet sind, daß sie in ein Kühlmedium eintauchen oder

35 von einem Kühlmedium umflossen werden.

Erfindungsgemäß können die Bibliotheken einer Vielzahl von Materialproben entsprechend einer Vielzahl von Protokollen, sowohl automatisiert als auch manuell, hergestellt werden.

- 5 Erfindungsgemäß können ein oder mehrere Systeme, Methoden oder beides verwendet werden, um die Herstellung verschiedener Komponenten zur Bildung von Bibliotheken von Materialproben zu unterstützen.

- 10 Obwohl manuelle oder halbautomatisierte Systeme und Methoden möglich sind, werden bevorzugt automatisierte Systeme und Methoden angewandt. Eine Vielzahl von Robotern oder automatisierten Systeme stehen für die automatisierte oder programmierte Durchführung vorbestimmter Bewegungen für das Handhaben, Zusammenbringen, Herstellen oder
15 anderes Manipulieren von Materialien in flüssigem, festem oder gasförmigem Zustand entsprechend einem vordefinierten Protokoll zur Verfügung.

- Ein beispielhaftes Robotersystem ist erhältlich von Chemspeed Ltd. Der sogenannte „Accelerator Synthesizer“
20 bietet die Möglichkeit, Flüssigkeiten in einer bestimmten Anzahl von Gefäßen (Reaktoren) mit Volumina zwischen 2 und 100 ml automatisiert und computergeneriert zu dosieren.

- Bibliotheken können eine Anordnung einer Vielzahl von Materialien auf einem einzigen Substrat sein. Der Begriff
25 „Bibliothek“ ist aber nicht darauf begrenzt. Er kann auch eine Vielzahl von Materialien auf verschiedenen Trägern bedeuten.

Träger kann auch Reaktionsgefäß, Reaktionskolben o.ä. bedeuten.

- Gemäß einem weiteren Aspekt sieht die vorliegende Erfindung die Anwendung einer beliebigen geeigneten Technik zum Vermischen von wenigstens zwei Materialien vor, um ein Gemisch zu bilden. Gemäß einer Ausgestaltung
- 5 werden im Allgemeinen zwei oder mehr Materialien bereitgestellt und es wird Energie beaufschlagt, um die Materialien physikalisch miteinander zu vermengen. Die Art und Weise, in der die Energie beaufschlagt wird, und die Mittel zum Minimieren der erforderlichen Energiemenge
- 10 werden typischerweise von Anwendung zu Anwendung variieren. Gewöhnlich wird die Energie jedoch durch mechanisches Vermischen und vorzugsweise durch einen Mischvorgang beaufschlagt, der eine Scherströmung, eine Dehnungsströmung oder eine Kombination davon auf die
- 15 vermischten Materialien überträgt. Zu Beispielen für einen solchen Mischvorgang gehören unter anderem periodisches Vermischen (z.B. durch Rotieren oder Oszillieren eines Mischarms), Drängen der Materialien durch ein verengtes Volumen (z.B. zwischen einander gegenüberliegende Flächen,
- 20 wie z.B. Walzenspalt und Walze einer Mühle, Schnecke und Zylinder eines Extruders, eine Wand, die eine Öffnung oder dergleichen definiert) oder ein anderer geeigneter Druck- oder Kraftaufwand. Die Ausgangsmaterialien können in jeder beliebigen geeigneten Form bereitgestellt werden. Sie können zum Beispiel als Block, Platte, Ballen, Bogen, Stab, Faser, Pulver, Pellet, feiner partikulärer Stoff, Granulat, Lösung, Fluid, Schmelze, Emulsion oder Dispersion oder dergleichen bereitgestellt werden.
- Zur Materialcharakterisierung können die Proben in einer
- 30 Vielfalt von Größen und Gewichten geformt werden. Proben können zum Beispiel eine Dicke von nur etwa 0,1 Mikron bis etwa 25 mm haben. Ferner liegt das Gewicht der Proben beispielsweise bei etwa 1 Mikrogramm bis etwa 0,5 Kilogramm oder etwa 1 mg oder etwa 10 mg bis etwa 80 mg.
- 35 Erfindungsgemäße Materialien können in Bezug auf eine beliebige Anzahl von Charakteristiken analysiert werden,

wie zum Beispiel chemische Zusammensetzung, Trübheit oder andere Eigenschaften von Interesse.

Die Materialbibliotheken gemäß der vorliegenden Erfindung eignen sich für jede beliebige aus einer Reihe in der

5 Technik offenbarter Charakterisierungsmethoden, wie unter anderem solche, die eine Strahlungsanalyse anwenden, wie Röntgenstrahlbeugung, Röntgenstrahlstreuung mit hohem Durchsatz, Streuung von Versuchssystemen, Viskosimetrie, Fehler- oder Festigkeitsprüfung, Adhäsionsprüfung,

10 Doppelbrechung, Rheoptik, Elektronenstrahlung, Neutronenstrahlung, Synchrotronstrahlung oder dergleichen, Infrarotechniken (z.B. FTIR, IR-Nachweis oder andere), Thermoanalysetechniken (wie Differentialscanningkalorimetrie,

15 Differentialthermoanalyse oder dergleichen), chromatographische Techniken, Resonanz, Spektroskopie, Lichtstreuung, Spektrometrie, Mikroskopie, kernmagnetische Resonanz, optische Messungen, elektrochemische Messungen. Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenfluoreszenz (XRF) können

20 zum Beispiel in Kombination angewendet werden, um jeweils die Kristallstruktur und Zusammensetzung des Materials zu bestimmen.

Wie anhand des oben Erwähnten verständlich ist, bietet die vorliegende Erfindung einen vorteilhaften Ansatz für die

25 durchsatzintensive Herstellung und Analyse von Materialproben, obwohl die Herstellung und die Analyse von individuellen Testproben im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Erwägung gezogen wird, in einer besonders bevorzugten Ausgestaltung die vorliegende Erfindung zur

30 Herstellung und Analyse von Bibliotheken von mehreren Testproben verwendet, um hohe Durchsatzraten zu erreichen.

Bei der Bildung von Bibliotheken gemäß der vorliegenden Erfindung ist es häufig wünschenswert, die Zusammensetzungen, Stöchiometrie oder

35 Verarbeitungsparameter der Ausgangsmaterialien zu

verändern, obwohl es verständlich sein wird, dass eine Bibliothek mit mehreren identischen Bibliothekenelementen verwendet werden kann, wobei verschiedene Bibliothekenelemente einer unterschiedlichen Analyse unterzogen werden (z.B. Eigenschaftstest, Siebtest oder dergleichen). Es ist auch möglich, die Reaktionsumgebungsbedingungen von Region zu Region zu verändern, um verschiedene Materialien oder Materialien mit verschiedenen Eigenschaften zu erzeugen.

- 10 Im Rahmen der Herstellung und Analyse von Materialbibliotheken wird die Veränderung von einem oder einer Kombination von Parameter(n) innerhalb einer Bibliothek in Erwägung gezogen, der/die ausgewählt ist/sind aus Zusammensetzung, Konzentration,
- 15 Zugabesequenz, Zugabezeit, Zugaberate, Temperaturprofil, Mischkraft, Mischgeschwindigkeit, Mischverlauf, Scherbeanspruchung, Dehnungsbeanspruchung, Mischdrehmoment, Härtungseinleitungszeit (z.B. chemisch, thermisch, physikalisch), Mischumgebung,
- 20 Verweilzeitverteilung, relative Molekülmasse, Mischungsbedingungen, Verwendung von Kompatibilisierungsmitteln (z.B. zur Regelung von Hydrogen- oder Ionenbindung, Elektronen-Spender-Aufnehmer-Komplexen oder dergleichen), Strahlungseinwirkung, zyklischer Belastung, Lösungsmitteltyp, Umwelteinwirkung oder dergleichen.

Mit besonderer Bezugnahme auf die Auswahl der Chemie eines ersten und eines zweiten anderen Inhaltsstoffs ist es zum Beispiel möglich, dass der erste Inhaltsstoff in dem

- 30 kompletten Substrat konstant vorliegt, während der zweite Inhaltsstoff von Region zu Region unterschiedlich ist. Ebenso ist es möglich, den ersten Inhaltsstoff in dem Substrat zu verändern und den zweiten Inhaltsstoff konstant zu halten. Ferner können sowohl der erste als
- 35 auch der zweite Inhaltsstoff in dem Substrat verändert werden.

Vorzugsweise wird eine Bibliothek mit wenigstens 4, bevorzugter wenigstens 5 verschiedenen Materialien gebildet, wobei wenigstens 10 noch mehr bevorzugt werden. Es wird eine Menge von mehr als 10 verschiedenen

- 5 Materialien für eine einzelne Bibliothek gemäß der vorliegenden Erfindung erwogen. Bibliotheken können zum Beispiel wenigstens 12, 24, 36, 48, 96, 256, 500, 1000, 105 oder 106 verschiedene Materialien enthalten. In einigen Ausgestaltungen kann die Bibliothek 96xN
- 10 verschiedene Materialien enthalten, bei denen N von 1 bis etwa 20 und vorzugsweise von 1 bis etwa 10 oder von 1 bis etwa 5 reicht.

Wenn zum Beispiel ein Material aus zwei Inhaltsstoffen hergestellt werden soll, dann wird ein Phasenraum

- 15 gebildet, um den kompletten Bereich der Inhaltsstoffvariation zu untersuchen. Eine erste Bibliothek kann dadurch gebildet werden, daß eine Menge ausgewählt wird, die mit der Größe der verwendeten Region übereinstimmt und eine angemessene Molmenge des
- 20 Inhaltsstoffs A und Inhaltsstoffs B vermischt wird, so daß die erste Region des Substrats 100 % vom Inhaltsstoff A und 0 % vom Inhaltsstoff B enthält. Die zweite Region kann 90 % vom Inhaltsstoff A und 10 % vom Inhaltsstoff B enthalten. Die dritte Region kann 80 % vom Inhaltsstoff A und 20 % vom Inhaltsstoff B enthalten. Dies wird wiederholt, bis die letzte Region 0 % vom Inhaltsstoff A und 100 % vom Inhaltsstoff B enthält. Diese Art der Bibliothekenbildung eignet sich für so viele Inhaltsstoffe wie gewünscht, einschließlich Materialien mit 3
- 30 Inhaltsstoffen, Materialien mit 4 Inhaltsstoffen, Materialien mit 5 Inhaltsstoffen, Materialien mit 6 oder mehr Inhaltsstoffen, oder sogar Materialien mit 10 oder mehr Inhaltsstoffen. Ähnliche Techniken können zur Herstellung von Bibliotheken mit Stöchiometrie-, Dicken-
- 35 oder anderen chemischen oder physikalischen Gradienten angewendet werden.

Ferner wird gemäß einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Bildung von wenigstens zwei verschiedenen Materialbibliotheken bereitgestellt, indem im Wesentlichen die gleichen

- 5 Inhaltsstoffe in im Wesentlichen identischen Konzentrationen zu Regionen auf dem ersten und dem zweiten Substrat geführt und anschließend die Inhaltsstoffe auf dem ersten Substrat einem ersten Satz von Reaktionsbedingungen oder Verarbeitungs- oder
- 10 Behandlungsbedingungen nach der Zuführung ausgesetzt werden und die Inhaltsstoffe auf dem zweiten Substrat einem zweiten Satz von Reaktionsbedingungen oder Verarbeitungs- oder Behandlungsbedingungen nach der Zuführung ausgesetzt werden. Mit diesem Verfahren können
- 15 die Effekte der verschiedenen Reaktionsparameter untersucht und wiederum optimiert werden. Reaktion, Verarbeitung und/oder zum Beispiel Lösungsmittel, Temperaturen, Zeiten, Drücke, die Atmosphäre, in der die Reaktionen, Verarbeitungen oder Behandlungen stattfinden,
- 20 die Geschwindigkeit, in der die Reaktionen gelöscht werden, usw. Weitere Reaktions- oder Behandlungsparameter, die variiert werden können, werden der fachkundigen Person offensichtlich sein. Somit wird gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung eine Bibliothek von Materialien nach ihrer Bildung einer weiteren Verarbeitung (wie Wärmebehandlung in einer alternativen Atmosphäre) unterzogen, um eine Bibliothek aus verschiedenen Materialien zu bilden.

- Die Bibliothek kann so viele Materialien beinhalten, wie Regionen auf dem Substrat vorhanden sind. Im Rahmen der
- 30 vorliegenden Erfindung entspricht die Anzahl von Materialien typischerweise der Anzahl von Regionen auf den Substraten, sofern nicht bestimmte Regionen leer bleiben.

- In mehreren geeigneten Gefäßen (Reaktoren) werden
- 35 mindestens eine (oder mehrere) Salzlösungen und optional

ein oder mehrere Feststoffe (Ausgangssubstanzen) zusammengeführt und miteinander vermischt. Die Reihenfolge der Zugabe von Salzlösungen und Feststoffen ist dabei nicht vorgegeben, da durch die Reihenfolge der Zugabe die
5 Eigenschaften der neuen entstehenden Materialien verändert werden können. Sie ist somit den Erfordernissen an die entstehenden Materialien anzupassen.

- Ebensolchen Einfluss auf die Eigenschaften der entstehenden Materialien haben Mengen, Konzentrationen
10 der Salzlösungen, Zeitdauern (zwischen den einzelnen Zugaben der Ausgangssubstanzen), Rührgeschwindigkeiten, Schüttelfrequenzen, Druck, Temperatur sowie alle weiteren sogenannten externen Parameter. Sie sind deshalb auch variabel und den Erfordernissen anzupassen.
15 Alle Gefäße haben jedoch mindestens einen dieser Parameter gemeinsam.

- Durch Zugabe einer weiteren Salzlösung oder einer Mischung von Salzlösungen (Fällungsagenz) entsteht in jedem der Gefäße ein neuer, bevorzugt anorganischer
20 Stoff, welcher ein niedrigeres Löslichkeitsprodukt besitzt und konsequenterweise als Feststoff ausfällt (präzipitiert).

- Nach der Präzipitation ist die Zugabe weiterer Salzlösungen, Mischungen von Salzlösungen oder
25 Lösungsmittel möglich. Hier gilt ebenfalls, daß Mengen, Konzentrationen, Reihenfolgen, Zeitdauern, Rührgeschwindigkeiten, Schüttelfrequenzen, Druck, Temperaturen und weitere externe Parameter variiert werden können, um die Eigenschaften des Feststoffs
30 beziehungsweise des Materials den Erfordernissen anzupassen.

Für einige Parameter können erfindungsgemäß die folgenden Grenzen angegeben werden:

- Druck zwischen 0,01 mbar und 100 bar, bevorzugt zwischen 10 mbar und 10 bar, noch weiter bevorzugt zwischen 100 mbar und 2 bar.
- Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt des verwendeten
5 Lösungsmittels und dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels.
- Salzlösung ist die Lösung eines oder mehrerer anorganischer und organischer Salze in einem geeigneten Lösungsmittel mit Konzentrationen zwischen 1 $\mu\text{Mol/l}$,
10 bevorzugt 1 mMol, und der Konzentration der gesättigten Lösung.
- Ein für diese Erfindung geeignetes Lösungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß sein Schmelzpunkt unterhalb von 22°C („Raumtemperatur“) und oberhalb von -196°C,
15 bevorzugt oberhalb von -55°C, liegt, sowie, daß es in festem Zustand sublimierbar ist. Geeignet sind insbesondere aber nicht ausschließlich kurzkettige Alkohole, Aldehyde und Ketone, Alkane und Alkene mittlerer Kettenlänge (C5-C12), sowie Wasser.
- 20 - Erfindungsgemäß einsetzbare Stoffe, die in Salzlösungen eingesetzt werden, können alle in einem geeigneten, verwendeten Lösungsmittel, bevorzugt in Wasser, löslichen anorganischen und organischen Salze, bevorzugt die löslichen Salze der Metalle und Übergangsmetalle,
25 weiter bevorzugt die löslichen Salze von Mo, W, Fe, Nb, Ta, Ru, Rh, Pd, Pt, Re, Au, Co, Mn, Cr, V, Ni, Cu, Ag, Si, Ti, Al, Zr, sowie Na, K, Li, Mg, Ca, Sr, und Ba, sein.
- Erfindungsgemäß einsetzbare Feststoffe können
30 anorganische und organische Substanzen sein, die in einem geeigneten, verwendeten Lösungsmittel, bevorzugt in Wasser, nicht, nur schwer oder nur in Verbindung mit einer weiteren Substanz löslich sind, oder die mit dem verwendeten Lösungsmittel eine, wenn auch langsame,

chemische Reaktion eingehen. Bevorzugt sind hier Substanzen, die hauptsächlich Kohlenstoff enthalten, sowie Salze der Metalle und Übergangsmetalle, weiter bevorzugt Aktivkohle sowie die Oxide und Mischoxide der Metalle und Übergangsmetalle, weiter bevorzugt die Oxide und Mischoxide von Al, Si, Zr, Hf, Ca, Mg.

- Die erhaltene, endgültige Suspension des erfindungsgemäß enthaltenen Feststoffs (Materials) kann nun im gleichen Gefäß weiter verarbeitet, oder zur weiteren Verarbeitung in ein anderes Gefäß umgefüllt werden.

- In der Suspension liegen nicht alle enthaltenen Salze in fester Form vor. Vielmehr sind einige der Salze noch im Lösungsmittel gelöst. Diese sind aber für die Eigenschaften des gewünschten, endgültigen Feststoffs von entscheidender Bedeutung, weshalb eine neue Trocknungsmethode gefunden werden mußte, mit der diese Salze in fester Form erhalten werden. Ein Abfiltrieren scheidet somit aus.

- Ein weiterer Punkt ist, daß die gelöst verbliebenen Salze gleichmäßig auf dem bereits vorliegenden Feststoff verteilt werden müssen. Ein Eintrocknen der Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittels scheidet somit aus, da hier die Salze entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt ausfallen und sich dadurch in einer bestimmten „Reihenfolge“ auf dem bereits vorhandenen Feststoff abscheiden. Darüber hinaus kann nur schwer gerührt werden, da der endgültige Feststoff sehr hart sein kann, und ein Rühren dann nicht mehr möglich ist.

- Eine bekannte Trocknungsmethode besteht darin, daß Suspensionen sprühgetrocknet werden, wodurch ein Feststoff erhalten wird, in dem alle eingesetzten Stoffe gleichmäßig („statistisch“) verteilt sind. Für das erfindungsgemäße Verfahren scheidet diese Möglichkeit jedoch aus, da eine Methode für die

Herstellung von Feststoffen mittels Hoch-Durchsatz-Methode mittels kombinatorischer Methoden entwickelt werden sollte. Die dabei erhaltenen geringen Mengen an Suspension (0.1 mg bis 1000 g, bevorzugt 1 g bis 100 g) sind für eine Sprühtrocknung (auch für sogenannte Labor-Sprühtrockner) zu gering. Außerdem ist die Sprühtrocknung nicht parallelisiert, d.h. für mehrere Suspensionen gleichzeitig, durchführbar.

- Zur Lösung dieser Probleme wurde erfindungsgemäß nun eine Methode entwickelt, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist. Die Suspension wird nun zunächst durch Abkühlen auf geeignete Weise eingefroren. Bevorzugt kann das Einfrieren durch Eintauchen des Gefäßes in eine kalte Flüssigkeit, oder aber bei Gefäßen mit Doppelmantel mittels Durchleiten einer kalten Flüssigkeit durch den Doppelmantel erfolgen.
- Gemäß Erfindung kann durch geeignete Art und Weise die in der Suspension vorhandene gleichmäßige Verteilung von Feststoff und Salzlösung während des Einfrierens beibehalten werden und eine Sedimentation des Feststoffs verhindert werden. Die Suspension kann in ihrer vorliegenden Form „verfestigt“ werden. Dies wird dadurch erreicht werden, daß das Gefäß während des Einfriervorgangs durch eine geeignete Vorrichtung gerührt, geschüttelt, geschwenkt, oder einer sonst wie gearteten Bewegung unterzogen wird, welche die gleichmäßige Verfestigung der Suspension gewährleistet.
- Das gleichzeitige Einfrieren mehrerer Gefäße kann dadurch erreicht werden, daß die Bewegung automatisiert erfolgt, und mehrere Gefäße zur gleichen Zeit in dieselbe kalte Flüssigkeit eintauchen, beziehungsweise der Doppelmantel von derselben kalten Flüssigkeit gleichzeitig durchspült wird.

- Nach dem Einfrieren kann das Lösungsmittel durch Anlegen eines Vakuums an ein oder mehrere Gefäße sublimiert, und dadurch der Feststoff getrocknet werden. Die Kühlung kann dabei erhalten bleiben. Die Trocknung kann auch an
5 einer anderen, dazu geeigneten Apparatur (z.B. Gefriertrocknungsanlage) parallelisiert durchgeführt werden.
- Überraschend ist, daß durch die erfindungsgemäße Methode nicht nur die Suspension getrocknet, und dadurch der
10 eigentliche Feststoff hergestellt wird, sondern auch die Eigenschaften, insbesondere die physikalische Beschaffenheit, des Feststoffes beeinflußt wird. So wird durch die Wahl und die Menge des Lösungsmittels unter anderem die Größe der Primärpartikel oder die BET-
15 Oberfläche des Feststoffs beeinflußt.
- Nach der Trocknung des Feststoffes kann eine thermische Behandlung in definierter Atmosphäre erfolgen. Dabei kann der erhaltene Feststoff bei bestimmtem Druck in einem bestimmten Gas, bevorzugt Luft, Sauerstoff,
20 Wasserstoff, Helium, Argon, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder einem Gemisch dieser Gase für eine bestimmte Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden. Je nach Temperatur, Zeitdauer und Atmosphäre können die Eigenschaften des Feststoffs verändert
25 werden.
- Dieser Vorgang kann mehrmals mit unterschiedlicher Atmosphäre und/oder Temperatur und/oder Zeitdauer und/oder Druck wiederholt werden.
- Für diese thermische Behandlung können sich verschiedene
30 Öfen eignen, welche die gleichzeitige thermische Behandlung von zwei oder mehreren Feststoffen ermöglichen. Insbesondere können Mehrfach-Drehrohröfen, bei denen der Feststoff während der thermischen Behandlung einer rotierenden Bewegung unterzogen wird,

verwendet werden. Darüber hinaus können auch Mehrfach-Muffelöfen für eine thermische Behandlung verwendet werden.

- 5 - Im Anschluss an die thermische Behandlung kann eine Testung der katalytischen Aktivität der Feststoffe beziehungsweise Materialien in geeigneten Mehrfach-Testreaktoren erfolgen. Diese Testung kann auch mit Feststoffen beziehungsweise Materialien erfolgen, welche nur getrocknet, jedoch nicht thermisch behandelt wurden.

10 Die Erfindung wird an Hand der Zeichnung näher erläutert:

Figur 1 zeigt am **Beispiel** von sechs Gefäßen den prinzipiellen Aufbau einer parallelen Gefriertrocknung. Die Anzahl der Reaktoren ist dabei nur exemplarisch und
15 kann zwischen 2 und 1000, bevorzugt zwischen 2 und 100, noch weiter bevorzugt zwischen 2 und 20 liegen.

Die einzelnen Gefäße **1a-f**, in denen sich die Suspensionen befinden, sind jeweils so angebracht, daß sie durch einen Motor **M** gedreht werden können. Die Drehrichtung spielt
20 dabei keine Rolle. Die Gefäße **1a-f** tauchen mit dem unteren Teil schräg in ein Kältebad **2** ein, das eine kalte Flüssigkeit enthält. Figur 2 verdeutlicht dies anhand der schematischen Darstellung eines Gefäßes **1** wie die Gefäße in das Kältebad eintauchen. Winkel und Eintauchtiefe sind
25 dabei ebenfalls nur exemplarisch und können an die Erfordernisse angepaßt werden.

Die Temperatur der kalten Flüssigkeit hängt dabei vom jeweils verwendeten Lösungsmittel der Suspensionen ab. Sie sollte jedoch mindesten 10°C, bevorzugt 30°C, weiter
30 bevorzugt 50°C unter dem Gefrierpunkt des verwendeten Lösungsmittels liegen. Optional kann mittels einer Zu- und Abführung **3** die kalte Flüssigkeit ausgetauscht, oder

während des Gefrierprozesses ständig, z.B. mittels eines Cryostaten, gekühlt werden.

Wenn die Trocknung der eingefrorenen Suspensionen in der gleichen Apparatur, und nicht in einer anderen,

- 5 handelsüblichen Gefriertrocknungsanlage, erfolgen soll, so können die Öffnungen der Gefäße mit einer Vakuumpumpe **V** verbunden werden, welche das zur Trocknung notwendige Vakuum erzeugt. Je nach Lösungsmittel kann optional eine Resublimierkammer **4** verwendet werden.

- 10 Neben der Anordnung der Gefäße **1a-f** in einer Achse, wie sie Bild 1 zeigt, ist auch eine Anordnung im Kreis, wie in Figur 3 dargestellt, oder jeder anderen geeigneten geometrischen Form möglich:

Figur 4 und Figur 5 zeigen eine Anordnung von Gefäßen mit

- 15 Doppelmantel, durch den eine kalte Flüssigkeit durchgeleitet wird. Die Kühlflüssigkeit kann dabei von einem in ein anderes Gefäß fließen. Es kann aber auch jedes Gefäß einzeln mit dem Kühlmittelvorratsbehälter über eine Pumpe verbunden sein. Ein geeigneter Array von zum
- 20 Beispiel 6 Gefäßen kann während des Gefriervorgangs geschüttelt oder auf andere Weise bewegt werden. Dies kann durch die Unteralge 5 erfolgen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine
mindestens einen Stoff enthaltende Salzlösung vorlegt,
5 gegebenfalls mit mindestens einem Feststoff
zusammenführt und miteinander vermischt, mindestens eine
weitere mindestens einen Stoff enthaltende Salzlösung
hinzufügt, wodurch ein anorganischer Stoff auf Grund
seines niedrigeren Löslichkeitsproduktes ausfällt, und
10 mindestens ein weiterer Stoff in der Lösung verbleibt,
gegebenfalls mindestens eine weitere mindestens einen
Stoff enthaltende Salzlösung oder ein weiteres
Lösungsmittel hinzugibt, die erhaltene Suspension durch
Abkühlen einfriert oder verfestigt, wobei in der
15 Suspension die gleichmäßige Verteilung von Feststoff und
Salzlösung beibehalten und eine Sedimentation des
Feststoffes verhindert wird, das Lösungsmittel durch
Anlegen eines Vakuums sublimiert, wobei die Suspension
getrocknet wird, gegebenfalls den erhaltenen Feststoff
20 thermisch behandelt, und den erhaltenen Feststoff,
beziehungsweise das erhaltene Material in Bezug auf
seine Morphologie, Größe, Zusammensetzung, Eigenschaften
oder einer Kombination dieser Dinge charakterisiert, und
gegebenfalls diese Verfahrensschritte wiederholt, um
eine Vielzahl von Materialproben in Form einer
Bibliothek herzustellen und zu charakterisieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Verfahrensschritte zumindest teilweise parallel
durchgeführt werden.
- 30 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die erhaltenen Feststoffe auf ihre
katalytische Aktivität geprüft werden.
4. Vorrichtung zur parallelen Durchführung des Verfahrens
gemäß den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet,

daß mindestens zwei geeignete Gefäße parallel so angeordnet sind, daß sie in ein Kühlmedium eintauchen oder von einem Kühlmedium umflossen werden.

Zusammenfassung

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von anorganischen Materialien

- 5 Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von anorganischen Materialien, bei dem man Salzlösungen und Feststoffe miteinander vermischt und durch Zugabe einer weiteren Salzlösung einen Feststoff ausfällt, die Suspension einfriert und das Lösungsmittel entfernt.

Der Feststoff kann auf seine katalytischen Eigenschaften untersucht werden.

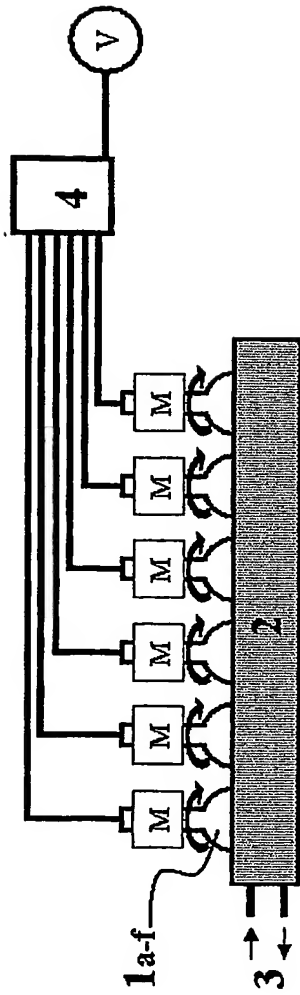


Figure 1

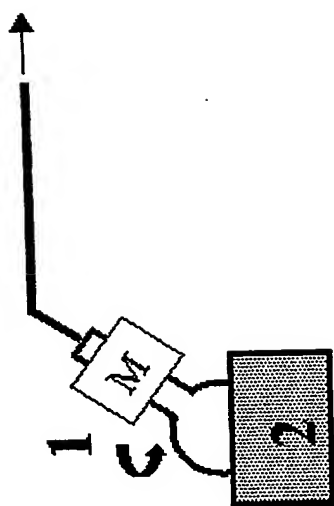


Figure 2

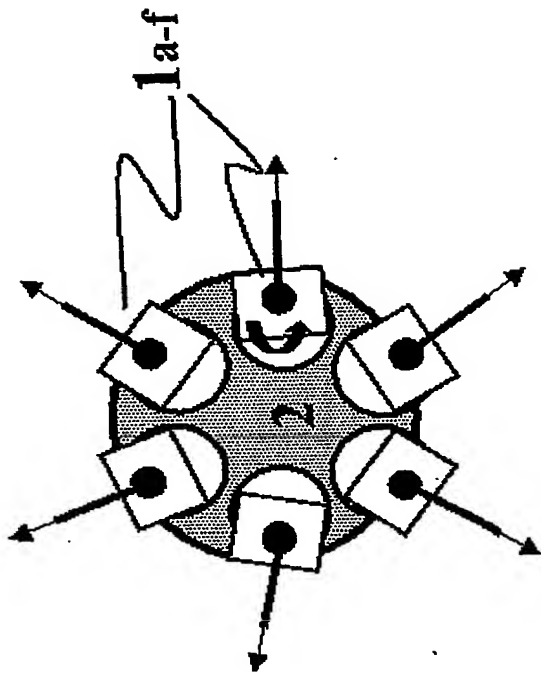


Figure 3

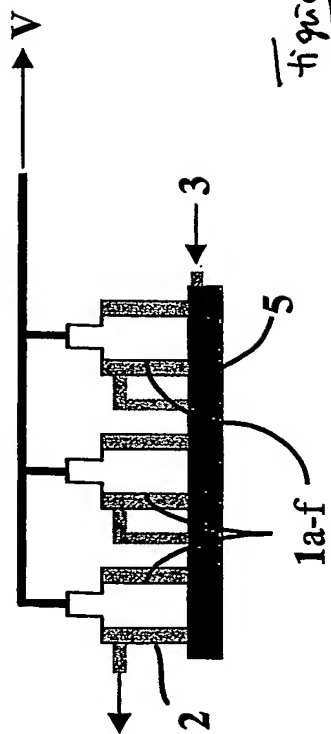


figure 4

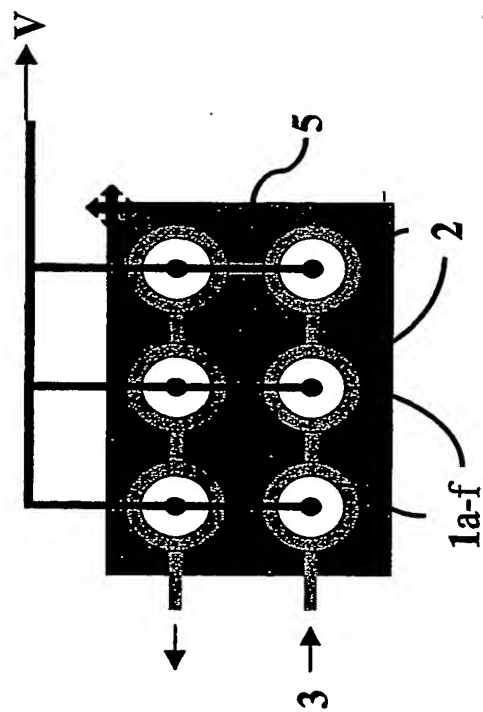


figure 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.